

KAISERLICHES



PATENTAMT.

# PATENTSCHRIFT

— № 47451 —

KLASSE 22: FARBSTOFFE, FIRNISSE, LACKE.

AUSGEGEBEN DEN 20. MAI 1889.

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-Phtaleins.

Vierter Zusatz zum Patent No. 44002 vom 13. November 1887.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 18. März 1888 ab.

Längste Dauer: 12. November 1902.

1. Darstellung von Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin.

3 kg Dimethyl-m-amidophenol werden mit 6,5 kg Tetrachlorphtalsäureanhydrid während 5 Stunden bei 180 bis 190° verschmolzen. Die dunkelblaue Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen metallglänzenden Masse.

Zur Entfernung der überschüssigen Tetrachlorphtalsäure wird die fein gepulverte Schmelze während mehrerer Stunden mit verdünntem Ammoniak behandelt, hierauf wird die theilweise in Lösung gehende Farbbase durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Man filtrirt ab und wäscht den Rückstand mit Salzwasser.

Durch Umlösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Sprit wird der Farbstoff schliesslich in Form eines dunkelvioletten, in Wasser fast unlöslichen Pulvers erhalten.

Derselbe löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe und kupferrother Fluoreszenz. Auf Seide erzeugt er eine rothviolette, stark fluorescirende Färbung.

2. Darstellung von Tetrachlor-tetraäthyl-Rhodamin.

Dieser Körper wird ganz analog dem Tetrachlor-tetramethyl-Rhodamin erhalten, mit dem Unterschiede, daß man an Stelle des Dimethyl-m-amidophenols das Diäthyl-m-amidophenol verwendet. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein violettes, metallglänzendes Pulver dar; er ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in

Alkohol mit violetter Färbung auf; er wird in Spritlösung oder in Teigform zum Färben verwendet und erzeugt auf Seide eine rothviolette Nuance, welche eine äußerst starke kupferrothe Fluoreszenz besitzt.

3. Darstellung von Dichlor-diphenyl-Rhodamin.

7 kg Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin), 5 kg Dichlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden während 5 Stunden auf 170 bis 200° C. erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert, wiederholt mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser ausgekocht und der Farbstoff schliesslich durch Umlösen in Alkohol rein erhalten. Derselbe bildet ein tief indigoblaues, metallglänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, dagegen löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Auf Seide erzeugt dieses Dichlorphtalein des Phenyl-m-amidophenols ein stark fluorescirendes Blau.

4. Darstellung von Tetrachlor-diphenyl-Rhodamin.

7 kg Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin), 6 kg Tetrachlorphtalsäure und 8 kg Chlorzink werden während 5 Stunden bei 180 bis 210° C. verschmolzen. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der vorstehend unter 3. beschriebenen Weise.

Dieses Tetrachlorphtalein des Phenyl-m-amidophenols stellt ein schwarzgrünes Pulver

dar, das sich ziemlich schwierig in heißem Alkohol mit graublauer Farbe auflöst. Die Ausfärbungen auf Seide sind grau und zeigen starke Fluorescenz.

5. Darstellung von symmetrischem Di-p-tolyl-Rhodamin (p-Tolyl-m-amidophenolphtalein).

20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin (Hatschek und Zega, J. f. pr. Ch. (2), Bd. 33, S. 209), 8 kg Phtalsäureanhydrid und 14 kg Chlorzink werden während 4 Stunden auf 165 bis 170° C. erhitzt. Die metallglänzende Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und zur Entfernung des Chlorzinks und von unangegriffenem m-Oxyphenyl-p-tolylamin wiederholt mit heißer, verdünnter Salzsäure und verdünnten Alkalien ausgekocht und schließlich mit heißem Wasser ausgewaschen.

Durch Auflösen des so gereinigten Rückstandes in Alkohol, unter Zusatz der genügenden Menge Salzsäure und Verdunsten des Lösungsmittels, erhält man den reinen Farbstoff. Man kann auch die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser eintragen und den Niederschlag in Teigform zum Färben verwenden.

Der Farbstoff stellt ein kupferglänzendes Pulver dar, welches sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst. Die Lösungen zeigen kupferrothe Fluorescenz. Er ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, sowie in Aether und Benzol.

Die Färbungen auf Seide sind blauviolett mit kupferfarbiger Fluorescenz. Die damit erzeugten Nüancen sind erheblich bläulichiger als die aus dem Diphenylrhodamin.

5. Darstellung von symmetrischem Dichlor-di-p-tolyl-Rhodamin (p-Tolyl-m-amidophenol-dichlorphtalein).

20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 12 kg Dichlorphthalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink werden während 4 Stunden bei 180 bis 190° C. verschmolzen.

Die Verarbeitung der Schmelze auf den Farbstoff geschieht in der unter 5. beschriebenen Weise. Der Farbstoff stellt ein schwarzblaues, spritlösliches Pulver dar und erzeugt auf Seide ein fluorescirendes Blau.

7. Darstellung von symmetrischem Tetrachlor-di-p-tolyl-Rhodamin (p-Tolyl-m-amidophenol-tetrachlorphtalein).

20 kg m-Oxyphenyl-p-tolylamin, 15 kg Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 15 kg Chlorzink werden während 5 Stunden bei 180 bis 190° C. verschmolzen.

Der wie vorstehend gereinigte Farbstoff wird als ein dunkelblaugrünes, spritlösliches Pulver

erhalten und erzeugt auf der animalischen Faser ein kupferfarbig fluorescirendes Grau.

Ersetzt man in den vorstehend unter 5., 6. und 7. beschriebenen Verfahren die p-Tolylverbindung durch das isomere m-Oxyphenyl-o-tolylamin (Philip, J. f. pr. Ch. (2), Bd. 34, S. 70), so erhält man das symmetrische Di-o-tolyl-Rhodamin bzw. dessen Dichlor- und Tetrachlorderivate. Dieselben sind spritlösliche Farbstoffe und erzeugen etwas röthere Nüancen als die entsprechenden Phtaleine und Chlorphtaleine aus m-Oxydiphenylamin und m-Oxyphenyl-p-tolylamin.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlortetramethyl-Rhodamin bzw. von Tetrachlor-tetraäthyl-Rhodamin, darin bestehend, daß an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3. des Haupt-Patentes genannten Phthalsäureanhydrids 1 Molekül Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Dimethyl-m-amidophenol bzw. Diäthyl-m-amidophenol durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt wird.
2. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Dichlor-diphenyl-Rhodamin (Phenyl-m-amidophenol-dichlorphtalein) bzw. von symmetrischem Tetrachlor-diphenyl-Rhodamin (Phenyl-m-amidophenol-tetrachlorphtalein), darin bestehend, daß an Stelle des in dem Patent-Anspruch 1. des ersten Zusatz-Patentes No. 45263 genannten Phthalsäureanhydrids 1 Molekül Dichlorphthalsäureanhydrid bzw. 1 Molekül Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Monophenyl-m-amidophenol (m-Oxydiphenylamin) durch Erhitzen mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt wird.
3. Verfahren zur Darstellung von symmetrischen Ditolyl-Rhodaminen (Tolyl-m-amidophenolphtaleinen), darin bestehend, daß an Stelle des in dem Patent-Anspruch 1. des ersten Zusatz-Patentes No. 45263 genannten Monophenyl-m-amidophenols (m-Oxydiphenylamins) 2 Moleküle p- bzw. o-Monotolyl-m-amidophenol (m-Oxyphenyl-(p, o)tolylamin) durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid (1 Molekül) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt werden.
4. Verfahren zur Darstellung der Dichlor- bzw. Tetrachlorderivate der im Patent-Anspruch 3. genannten Tolyl-Rhodamine, darin bestehend, daß an Stelle des daselbst genannten Phthalsäureanhydrids 1 Molekül Dichlor- bzw. Tetrachlorphthalsäureanhydrid zur Condensation verwendet wird.

IMPERIAL

[Seal]

PATENT OFFICE

Issued May 20, 1889

## PATENT SPECIFICATION

- No. 47451 -

CLASS 22: DYES, VARNISHES, LACQUERS

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK in LUDWIGSHAFEN A. RH

### **Innovation in the Process for the Preparation of Dyes from the Meta-amidophenol Phthalein Group**

Fourth Addition to the Patent No. 44002 of November 13, 1887

Patented in the German Reich on March 18, 1888

Expiration: November 12, 1902

#### 1. Preparation of tetrachlorotetramethyl rhodamine

3 kg of dimethyl-m-amidophenol are fused with 6.5 kg of tetrachlorophthalic acid anhydride over 5 hours at 180 to 190° C. The dark blue melt hardens on cooling to form a crystalline mass with a metallic luster.

To remove the excess tetrachlorophthalic acid the finely powdered melt is treated for several hours with diluted ammonia. Thereafter the partially dissolving colored base is precipitated by the addition of common salt. The residue is filtered off and washed with salt water.

By redissolving the residue in spirit containing hydrochloric acid the dye is finally obtained in the form of a dark violet powder almost insoluble in water.

The powder dissolves in alcohol with a red-violet color and copper-red fluorescence. On silk it produces a red-violet, strongly fluorescing coloration.

## 2. Preparation of tetrachlorotetraethyl rhodamine

This compound is obtained entirely analogously to the tetrachlorotetramethyl rhodamine but with the difference that, instead of dimethyl-m-amidophenol, diethyl-m-amidophenol is used. The dye thus obtained is a violet powder with a metallic luster. It is insoluble in water but dissolves easily in alcohol with violet coloration. It is used in spirit solution or in paste form for dyeing and produces on silk a red-violet shade which has an extremely strong copper-red fluorescence.

## 3. Preparation of dichlorodiphenyl rhodamine

7 kg monophenyl-m-amidophenol (m-oxydiphenylamine), 5 kg of dichlorophthalic acid, and 8 kg of zinc chloride are heated over 5 hours at 170 to 200° C. After cooling, the melt is reduced to fine powder, is boiled repeatedly with diluted hydrochloric acid, sodium hydroxide solution, and water, and the dye is finally obtained by redissolving in pure alcohol. It forms a deep indigo-blue powder which has a metallic luster and is insoluble in water, acids, and bases but is soluble in alcohol with a blue coloration. On silk this dichlorophthalein of phenyl-m-amidophenol produces a strongly fluorescing blue.

## 4. Preparation of tetrachlorodiphenyl rhodamine

7 kg of monophenyl-m-amidophenol (m-oxydiphenylamine), 6 kg of tetrachlorophthalic acid, and 8 kg of zinc chloride are fused over 5 hours at 180 to 210° C. The preparation of the melt is as described above in Section 3.

This tetrachlorophthalein of the phenyl-m-amidophenol is a black-green powder which dissolves with considerable difficulty in hot alcohol with a gray-blue coloration. The preparations on silk are gray and show strong fluorescence.

#### 5. Preparation of symmetric di-p-tolyl rhodamine (p-tolyl-m-amidophenol phthalein)

20 kg of m-oxyphenyl-p-tolylamine (Hatschek and Zega, J. f. p. Ch. (2), Vol. 33, Page 209), 8 kg of phthalic acid anhydride, and 14 kg of zinc chloride are heated over 4 hours at 165 to 170° C. The melt with a metallic luster is reduced to fine powder after cooling and, for the removal of zinc chloride and of unreacted m-oxyphenyl-p-tolylamine, boiled repeatedly with hot, diluted hydrochloric acid and diluted alkalis, and finally washed thoroughly with hot water.

By dissolving the thus purified residue in alcohol using a sufficient amount of hydrochloric acid and evaporating the solvent, the pure dye is obtained. The alcoholic solution can also be introduced into water containing hydrochloric acid and the precipitate in paste form can be used for dying.

The dye is a powder with a copper luster, said powder dissolving in alcohol with a blue-violet coloration. The solutions show copper-red fluorescence. It is insoluble in water, alkalis, and acids as well as in ether and benzene.

The dyes on silk are blue-violet with copper-colored fluorescence. The shades thus obtained are of a significantly bluer cast than those from diphenyl rhodamine.

5 [sic]. Preparation of symmetric dichloro-di-p-tolyl rhodamine (p-tolyl-m-amidophenol dichlorophthalein)

20 kg of m-oxyphenyl-p-tolylamine, 12 kg of dichlorophthalic acid anhydride, and 15 kg of zinc chloride are fused over 4 hours at 180 to 190° C.

The processing of the melt into the dye is done in the manner described under Section

5. The dye is a blue-black powder soluble in spirit and on silk produces a fluorescing blue.

7. Preparation of symmetric tetrachloro-di-p-tolyl rhodamine [p-tolyl-m-amidophenol tetrachlorophthalein]

20 kg of m-oxyphenyl-p-tolylamine, 15 kg of tetrachlorophthalic acid anhydride, and 15 kg of zinc chloride are fused over 5 hours at 180 to 190° C.

The dye purified as above is obtained as a dark blue-green powder soluble in spirit and produces on animal fiber a copper-colored, fluorescing gray.

If the p-tolyl compound described above in Sections 5, 6, and 7 is replaced by the isomeric m-oxyphenyl-o-tolylamine (Philip, J. f. p. Ch. (2), Vol. 34, p. 70), then the symmetric di-o-tolyl rhodamine or its dichloro and tetrachloro derivatives are obtained. These are dyes soluble in spirit and produce somewhat redder shades than the corresponding phthalein and chlorophthalein from m-oxydiphenylamine and m-oxyphenyl-p-tolylamine.

CLAIMS:

1. Process for the preparation of tetrachlorotetramethyl rhodamine or tetrachlorotetraethyl rhodamine, characterized by the fact that, instead of the phthalic acid anhydride stated in Claim 3 of the main patent, 1 molecule of tetrachlorophthalic acid anhydride is condensed with 2 molecules of dimethyl-m-amidophenol or diethyl-m-amidophenol by heating with or without the presence of dehydrating agents.
2. Preparation of symmetric dichloro-diphenyl rhodamine (phenyl-m-amidophenol dichlorophthalein) or of symmetric tetrachlorodiphenyl rhodamine (phenyl-m-amidophenol tetrachlorophthalein), characterized by the fact that, instead of the phthalic acid anhydride stated in Claim 1 of the first patent of addition No. 45263, 1 molecule of dichlorophthalic acid anhydride or 1 molecule of tetrachlorophthalic acid anhydride is condensed with 2 molecules of monophenyl-m-amidophenol (m-oxydiphenylamine) by heating with or without the presence of dehydrating agents.
3. Process for the preparation of symmetric ditolyl rhodamine (tolyl-m-amidophenol phthalein), characterized by the fact that, instead of the monophenyl-m-amidophenol stated in Claim 1 of the first patent of addition No. 45263 (m-oxydiphenylamine), 2 molecules of p-monotolyl-m-amidophenol or o-monotolyl-m-amidophenol (m-oxyphenyl-(p, o)-tolylamine) are condensed by heating with phthalic acid anhydride (1 molecule) with or without the presence of dehydrating agents.
4. Process for the preparation of dichloro or tetrachloro derivatives of the tolyl rhodamine stated in Claim 3, characterized by the fact that, instead of the same said

phthalic acid anhydride, 1 molecule of dichlorophthalic acid anhydride or tetraphthalic acid anhydride is used for the condensation.

BERLIN PRINTED IN THE FEDERAL PRESS